

9183 MS

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 593 801**
(à utiliser que pour les commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **86 06393**

⑤① Int Cl⁴ : C 01 G 9/00; C 01 B 31/24.

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②② Date de dépôt : 2 mai 1986.

③① Priorité : HU, 5 février 1986, n° 493/86.

④③ Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 32 du 7 août 1987.

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : Société dite : *MIKROKEMIA IPARI KISSZOVETKEZET, Société régie par les lois en vigueur en Hongrie.* — HU.

⑦② Inventeur(s) : Ferenc Kovács, László Maroti, Miklós Szelestei, László Nagy, László Vidra, György Honti et Ferenc Szegő.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Ores.

⑤④ Procédé de préparation de carbonate basique de zinc.

⑤⑦ La présente invention est relative à un procédé de préparation de carbonate basique de zinc.

On fait réagir des solutions aqueuses renfermant du zinc sur des carbonates et/ou bicarbonates de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux à une température d'au moins 60 °C, de préférence de 85 à 95 °C; la réaction a lieu à une concentration en ions acétate (en termes d'acétate de sodium) de 40 à 90 g/l, de préférence de 60 à 70 g/l.

Application à l'élimination de solutions résiduelles toxiques renfermant des ions de zinc.

FR 2 593 801 - A1

La présente invention concerne un procédé de préparation de carbonate basique de zinc en faisant réagir des solutions renfermant du zinc et des carbonates de métaux alcalins et/ou des carbonates de métaux alcalino-terreux.

5 Il est connu qu'il se forme, dans les nombreux domaines de la chimie industrielle, des solutions résiduelles, en général diluées, renfermant différents ions métalliques, dont le traitement est toujours difficile, en raison des prescriptions sévères relatives à la protection de l'environ-
10 nement. Les solutions résiduelles toxiques renfermant des ions de zinc apparaissent en majeure partie dans l'industrie galvanoplastique ou en chimie organique.

On connaît de nombreux procédés pour obtenir des sels métalliques utilisables industriellement à partir de
15 solutions résiduelles qui apparaissent dans l'industrie galvanique. Tous ces procédés ont pour caractéristique commune que l'on neutralise les solutions d'attaque acides par des composés à action basique, par exemple par des hydroxydes ou des carbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

20 La solution la plus avantageuse pour le traitement de solutions résiduelles renfermant du zinc de l'industrie galvanoplastique est présentée dans le brevet hongrois n° 170 070. Ce procédé consiste essentiellement à neutraliser la teneur en acides libres de la solution renfermant du zinc
25 résiduelle, non seulement par des substances basiques déjà connues, mais également par des métaux finement dispersés et/ou des sels de zinc alcalins spontanément solubles dans les acides, de préférence par un carbonate basique de zinc. On concentre la solution obtenue par évaporation, ou bien l'on
30 poursuit sa neutralisation à 45°C. On sèche le produit précipité, ou bien on l'utilise pour neutraliser d'autres solutions d'attaque. Ce procédé est simple et économique, il ne demande pas d'installations particulières et peut donc facilement être mis en oeuvre dans l'industrie.

35 Il est en outre connu que les solutions résiduelles

apparaissant en chimie organique renferment d'autres métaux, surtout à l'état de traces. Il en résulte la possibilité d'utiliser le carbonate de zinc obtenu, non seulement dans l'industrie galvanoplastique, mais également dans l'industrie pharmaceutique, dans l'industrie de fabrication de produits de protection des plantes et d'engrais et, dans une mesure croissante, dans l'industrie fourragère. En effet, le carbonate basique de zinc n'est pas soluble dans l'eau, il ne réduit pas la conservabilité de la nourriture et est parfaitement exploité par l'organisme vivant. Sa teneur en zinc dépend du degré de basicité.

Les procédés connus par la littérature spécialisée concernent le traitement de solutions de chlorure de zinc et de sulfate de zinc, où l'on forme à une température et une concentration appropriées, en ajoutant un carbonate alcalin ou alcalino-terreux, un carbonate basique de zinc par le canal d'une réaction d'échange. Selon le procédé décrit dans le brevet hongrois n° 171 177, on prépare des carbonates métalliques basiques de la teneur en métal la plus élevée possible. On y part du fait que les carbonates métalliques basiques répondant à la formule générale $xMeCO_3 \cdot yMe(OH)_2$ sont connus dans diverses compositions.

Ces composés se distinguent donc, en ce qui concerne leur composition, par la proportion des molécules de carbonates métalliques et d'hydroxydes métalliques. Le procédé perfectionné consiste en ce qu'on prépare les carbonates métalliques fortement basiques à partir du sel soluble dans l'eau du métal à une température de plus de 45°C au moyen d'une réaction d'échange, en introduisant dans un mélange hétérogène qui comprend de l'eau et un solvant organique fixateur de protons se mélangeant avec elle et un carbonate alcalin en solution ou en suspension, ainsi éventuellement qu'un hydroxyde alcalin, le sel métallique ou une solution concentrée de celui-ci, ou le mélange solide d'une partie du sel métallique et du carbonate. On maintient la valeur de pH

du mélange, dans le cas où l'on utilise un carbonate alcalino-terreux, à une valeur supérieure à 7,5, ce qui est éventuellement garanti par l'addition d'hydroxyde de sodium. Bien que ce procédé soit relativement compliqué, il n'exige pas d'installations spéciales et on peut donc aussi le mettre en oeuvre dans l'industrie. Il présente cependant un inconvénient, consistant en ce que les prescriptions sévères imposées pour la protection de l'environnement ne sont pas satisfaites à cause de l'utilisation du solvant organique.

10 Un inconvénient commun à tous les procédés connus consiste en ce qu'ils ne conviennent pas pour une extraction complète de l'ion zinc. En conséquence, la teneur en zinc de l'eau mère qui se forme dépasse la valeur-limite pour laquelle on peut l'évacuer sans autres mesures dans l'environnement.

15 L'invention a pour but d'élaborer un procédé évitant les inconvénients des solutions connues, qui permette de façon simple et économique, d'obtenir du zinc sous la forme de carbonate basique de zinc de forte teneur en zinc, utilisable industriellement dans des domaines étendus, à partir de solutions résiduelles renfermant du zinc.

20 L'invention repose sur le fait que l'on peut récupérer pratiquement complètement le zinc de solutions renfermant du chlorure de zinc et/ou du sulfate de zinc, en isolant l'ion zinc en présence d'ions acétate sous la forme de zinc
25 fortement basique. Ce fait est surprenant, car sur la base de l'état actuel de la technique, on s'attend plutôt à ce que l'effet-tampon des acétates complique la détection du point final de la séparation, ce qui fait courir le risque que la substance basique soit surdosée et qu'il se produise,
30 par suite, une redissolution du zinc amphotère.

En conséquence, l'invention a pour objet un procédé de préparation de carbonate basique de zinc dans lequel on fait réagir des solutions aqueuses renfermant du zinc à une température d'au moins 60°C, de préférence de
35 85 à 95°C, avec des carbonates et/ou bicarbonates alcalins

et/ou alcalino-terreux. Dans le cadre de l'invention, on effectue la réaction à une concentration d'ions acétate de 40-90 g/l, de préférence de 60-70 g/l, en termes d'acétate de sodium.

5 Selon un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention, on ajuste la concentration en ions acétate à une valeur de 40 à 90 g/l en ajoutant de l'acide acétique et/ou des acétates.

10 On met en oeuvre le procédé selon l'invention, dans le cas de solutions de zinc initiales d'une concentration en ions acétate de plus de 90 g/l, en ajustant la concentration en ions acétate à une valeur inférieure à 90 g/l en éliminant par distillation l'acide acétique en excès.

15 Les principaux avantages du procédé selon l'invention sont les suivants.

a) Il permet pratiquement la séparation complète des ions zinc, ce qui est extraordinairement avantageux du point de vue de la protection de l'environnement.

20 Il permet la fabrication industrielle à grande échelle de carbonate basique de zinc d'une forte teneur en zinc à partir de solutions résiduelles renfermant du zinc, d'une façon simple et économique.

c) L'isolement ne nécessite pas l'utilisation de solvants organiques.

25 d) La présence des ions acétate a pratiquement pour conséquence une eau mère neutre.

e) La teneur en zinc du produit obtenu par ce procédé est de 57 à 58 % (ramenée à la teneur en substances sèches).

30 Les Exemples non limitatifs qui suivent servent à illustrer la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

EXEMPLE 1

35 Dans un ballon à trois cols (tricol) de 1000 ml, pourvu d'un condenseur à reflux et d'un thermomètre, on introduit 300 ml de solution de chlorure de zinc d'une concentra-

tion de 113,6 g/l et 130 ml de solution d'acétate de sodium d'une concentration de 250 g/l, et on chauffe l'ensemble à 85°C. On ajoute alors, en agitant constamment, 332 ml de solution de carbonate de sodium d'une concentration de 80 g/l
5 préchauffée à 60°C. On maintient le mélange, présentant beaucoup de précipitation, une demi-heure à 85-95°C, puis on le filtre, on le débarrasse par lavage des chlorures et on le sèche à 105°C jusqu'à obtention d'un poids constant. La concentration finale en acétate de sodium de la solution est
10 de 44 g/l. La teneur en zinc de l'eau mère est de 7 mg/l.

La teneur en zinc (rapportée aux masses) du carbonate basique de zinc ainsi obtenu est de 57,6 %, sa masse est de 27,8 g, le rendement est de 97,9 %.

CONTRE-EXEMPLE DE L'EXEMPLE 1

15 On procède comme dans l'Exemple 1 pour tout, sauf qu'on n'ajoute pas d'acétate de sodium à la solution de chlorure de zinc. Le chlorure de zinc ainsi obtenu se dépose mal, on ne peut le filtrer que lentement et on ne peut que difficilement le débarrasser des chlorures par lavage. Sa
20 teneur en zinc (rapportée aux masses) est de 51,8 %, son poids est de 30,5 g, le rendement est de 96,6 %. La teneur en zinc de l'eau mère est de 71 mg/l.

EXEMPLE 2

On procède pour tout comme pour l'Exemple 1, sauf
25 qu'on ajoute à la solution de chlorure de zinc 195 ml d'acétate de sodium d'une concentration de 250 g/l. La concentration finale en acétate de sodium de la solution est de 66 g/l. La teneur en zinc du carbonate basique de zinc ainsi obtenu (rapportée aux masses) est de 57,8 %, sa masse est de 27,9 g,
30 le rendement est de 98,6 %. La teneur en zinc de l'eau mère est de 5 mg/l.

EXEMPLE 3

Dans un ballon à trois cols de 1000 ml pourvu d'un agitateur, d'un condenseur à reflux et d'un thermomètre,
35 on introduit 300 ml de solution de sulfate de zinc d'une con-

centration de 134,6 g/l et 400 ml de solution d'acétate de magnésium d'une concentration de 350 g/l, et l'on chauffe la solution obtenue à 85°C. Ensuite, on chauffe à 60°C 20,7 g de carbonate de magnésium dissous dans 200 ml d'eau et on les

5 ajoute à la solution de sulfate de zinc. On maintient une demi-heure à 85-95°C le mélange qui présente beaucoup de précipitation, puis on le filtre, on le débarrasse des sulfates par lavage et on le sèche jusqu'à obtention d'un poids constant. La concentration finale en ions acétate de la solution,

10 en termes d'acétate de sodium, est de 89,6 g/l. La teneur en zinc du carbonate basique de zinc ainsi obtenu (rapportée aux masses) est de 75,0 %, sa masse est de 26,8 g, le rendement est de 95 %. La teneur en zinc de l'eau mère est de 9,5 mg/l.

REVENDICATIONS

- 1°) Procédé de préparation de carbonate basique de zinc en faisant réagir des solutions aqueuses renfermant du zinc sur des carbonates et/ou bicarbonates de métaux
5 alcalins et/ou alcalino-terreux à une température d'au moins 60°C, de préférence de 85 à 95°C, caractérisé en ce que la réaction a lieu à une concentration en ions acétate (en termes d'acétate de sodium) de 40 à 90 g/l, de préférence de 60 à 70 g/l.
- 10 2°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajuste la concentration en ions acétate à une valeur de 40 à 90 g/l en ajoutant de l'acide acétique et/ou des acétates.
- 15 3°) Procédé selon la revendication 1 pour des solutions de zinc initiales renfermant plus de 90 g/l d'ions acétate, caractérisé en ce qu'on ajuste la concentration en ions acétate de la solution à une valeur inférieure à 90 g/l en éliminant par distillation l'acide acétique en excès.